

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-122036

(43)Date of publication of application : 20.07.1983

(51)Int.Cl.

B01J 19/00

H01L 21/02

(21)Application number : 57-003903

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 12.01.1982

(72)Inventor : MATSUO YOSHIHIRO

## (54) PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce polycrystalline films of intermolecular amorphous phase structure by implanting an accelerating material for formation of crystal nuclei by ions into an amorphous material then heating the same at the crystal nucleus forming temp. or below then at the crystal forming temp.

**CONSTITUTION:** An accelerating material for formation of crystal nuclei except elements for constituting a filmlike amorphous material is implanted into many specific areas which are determined beforehand in said amorphous material. First, said material is heated at temp. sufficiently lower than the crystal nucleus forming temp. of the amorphous material to form crystal nuclei only in the specific areas. Thereafter, the amorphous material is heated at the crystal growing temp. of said material to grow crystals partially in said body around the crystal nuclei in the specific areas, whereby the polycrystalline films having an amorphous phase among the crystal particles are formed. Thus, the polycrystalline films are formed easily with good reproducibility.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑱ 公開特許公報 (A)

昭58-122036

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 19/00  
H 01 L 21/02

識別記号

庁内整理番号  
6953-4G  
6679-5F

② 公開 昭和58年(1983)7月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 多結晶体膜の製造方法

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

① 特 願 昭57-3903  
② 出 願 昭57(1982)1月12日  
③ 発 明 者 松尾嘉浩

④ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地  
⑤ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

多結晶体膜の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 膜状非晶質体の中のあらかじめ定められた多数個の特定領域に、上記非晶質体の構成元素以外からなる結晶核形成促進物質をイオン注入した後、上記非晶質体の結晶核生成温度 ( $T_N$ ) よりも十分に低い温度で第1加熱処理することによりまず上記特定領域のみを結晶核生成させ、しかる後に上記非晶質体の結晶成長温度 ( $T_C$ ) で第2加熱処理して、上記特定領域の結晶核を中心にして上記非晶質体を部分的に結晶成長させ、結晶粒子間に非晶質相を有する多結晶体膜を形成することを特徴とする多結晶体膜の製造方法。

(2) 第2加熱処理において、まず上記非晶質体の結晶核生成温度 ( $T_N$ ) よりも十分に低い温度から上記非晶質体の結晶成長温度 ( $T_C$ ) までの温度範囲を急速加熱し、しかる後に上記非晶

質体の結晶成長温度 ( $T_C$ ) にて保持すること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の多  
結晶体膜の製造方法。

(3) 膜状非晶質体中の多数個の特定領域が互いに等間隔に配置されており、かつ前記特定領域の大きさが  $10 \sim 1000 \text{ \AA}$  の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の多結晶体膜の製造方法。

(4) 膜非晶体の中のあらかじめ定められた多数個の特定領域が、互いにもっとも近くにある特定領域の中心点間の距離がすべて等しく、かつ上記中心点の配置が膜面に対して垂直な六回対称軸を有するよう配置されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の多結晶体膜の製造方法。

(5) 第1の加熱処理において、非晶質体の結晶核生成温度 ( $T_N$ ) よりも十分に低い温度が、その温度においてイオン注入後の特定領域内での結晶核生成速度が最大となる温度 ( $T'_N$ ) であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記

載の多結晶体膜の製造方法。

- (e) 第2加熱処理において、加熱処理時間を調節することにより、粒子間非晶質相の量を制御することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の多結晶体膜の製造方法。

### 3、発明の詳細な説明

本発明は多結晶体膜、特に粒子間非晶質相構造を有する多結晶体膜の製造方法に関するものである。この方法の特徴は、非晶質体を結晶化させるための加熱処理工程の前に、あらかじめ結晶核を形成させるべき場所に結晶核形成に有効な物質をイオン注入しておくことにある。本発明の方法を適用できる物質は有機物質以外の無機物質（イオン結合性結晶、共有結合性結晶）、半金属、金属などのすべての結晶性固体物質を含むものである。また、本発明の方法を適用できる膜の厚みの範囲はほぼ $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

本発明の第1の目的は、粒子間非晶質相構造を有する多結晶体膜を得ることにあり、しかもその粒子間非晶質相の量を任意に制御できる方法を提

が一般的に行なわれて来ているが、この場合多結晶体の粒径制御は平均的に行なわれているだけである。すなわち、試料全体の粒径分布を精度よく均一にすることはできなかった。また連続的な粒子間非晶質相が存在する多結晶体の場合でも、その粒子間非晶質層の厚みをすべて均一に、しかも希望する厚さに自由に設計することはできなかった。

ところで、半導体中の不純物濃度の制御を主たる目的としてイオン注入技術が開発されているが、現在、この技術を光学ガラスへの適用による光導波路の製作、磁気バブルドメインの磁化容易軸方向の制御、金属材料の表面処理などへの応用が試みられている。

本発明はイオン注入技術を非晶質体中の結晶核形成の促進に応用することにより、粒子間非晶質相構造を有する多結晶体膜を再現性よく製造しようとするものである。

本発明の多結晶体膜の製造プロセスは次の三つのプロセスからなる。

供することにある。

本発明の第2の目的は、多結晶体膜のすべての結晶粒子を実質的に同じ大きさで、かつほぼ $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径範囲で自由に選択できる方法を提供するものである。

すでに、磁性体、誘電体、圧電体、抵抗体、導電体などの厚膜多結晶体や薄膜多結晶体は各センサなどの機能材料として、エレクトロニクス、エネルギー変換、ライフサイエンス関連の各分野において一部実用化され、さらに今後より広く使用されようとしている。そして、これらの材料の機能、特性のあるものは、それを構成する多結晶体の微細構造に強く依存することが知られている。しかし、たとえば、粒子間非晶質相を有する多結晶体において、非晶質粒子間層の厚みを均一にしかも任意に制御する方法、あるいは、多結晶体の結晶粒子の大きさを均一に、しかも任意に制御する方法はまだ確立されていない。

これまで、たとえば基板とのエピタキシャル成長、加熱処理条件、添加物による粒成長制御など

- (1) 非晶質膜の作製。
- (2) 結晶核形成物質のイオン注入。
- (3) 結晶化のための加熱処理。

まず、プロセス(1)の非晶質膜の作製についてであるが、これには従来から知られている方法を適用することができる。たとえばスパッタリング蒸着、真空蒸着、化学蒸着(CVD)などの気相からの合成法、あるいは熔融体の超急冷法などの液相からの合成法などである。

次のプロセス(2)は、これらの従来法によって作製された膜厚 $100 \text{ \AA} \sim 100 \mu\text{m}$ の非晶質膜の中に結晶核形成物質をイオン注入するプロセスである。ここで、イオン注入には従来から半導体の不純物制御などに用いられてきたイオン注入法を適用することができる。注入すべきイオンとして、非晶質体膜の結晶化において結晶核形成を促進する物質のイオンを使用する。すなわち、加熱処理により非晶質体相そのものが結晶核形成をする温度を $T_N$ とし、結晶核形成促進物質を注入した領域の非晶質体が加熱処理により結晶核形成をする

温度を $T_N'$ とすると、 $T_N' < T_N$ なる関係を作り出す物質のイオンを使用する。実用的には $T_N'$ は $T_N$ よりも $50^\circ\text{C}$ 程度、あるいはそれ以上の温度差だけ低いことが望ましい。結晶核形成を促進させるべき領域、すなわちイオン注入すべき特定領域の大きさは基本的には生成した結晶核が安定に存在しうる最低の大きさ(物質によって異なるが通常数 $10\text{\AA}$ といわれている)以上であればよい。また、イオン注入すべき領域の大きさが $1000\text{\AA}$ を超えると、その領域内で多数個の結晶核発生確率が高くなり、結晶成長が複雑になって、結晶粒子の大きさの均一制御にとって好ましくない。通常、数百 $\text{\AA}$ 以内の大きさであれば、その領域内に発生する結晶核の数は単数あるいは複数個であり、各領域の結晶核からの結晶成長が均一に進み、最終的に得られる多結晶体のすべての粒子サイズを均一にすることができる。ところで、非晶質粒子間層の厚みをすべて均一にするには、イオン注入すべき特定領域の幾何学的配置を均一にすることが必要である。すなわち、互いに隣接する特定

領域間の距離をすべて等間隔にし、望ましくは、特定領域の配置が膜面に対して垂直な六回対称軸を有していることが必要である。もちろん、膜の深さ方向にも特定領域を点在させることもでき、このときには特定領域の配置が最密充填の関係にあることが必要である。このような条件の下に、さらに隣接する特定領域間の間隔を変えることによって、最終的に得られる膜状多結晶体の粒子サイズと非晶質粒子間層の厚みを自由に変えうる。すなわち、粒子サイズ(粒子の直径)と非晶質粒子間層の厚さとの和は隣接特定領域間の距離にほぼ等しい。このようにイオン注入すべき領域の幾何学的配置を制御することにより、加熱処理後最終的に得られる膜状多結晶体の粒子サイズと非晶質粒子間層の厚さを均一にかつ自由に設計することができる。また、膜状多結晶体中の場所によって非晶質粒子間層の厚さを変えることができることは本発明の大きな特長である。

さらに、プロセス(3)は結晶化のための加熱処理である。膜状非晶質体の結晶核形成温度を $T_N$ 、

膜状非晶質体の結晶成長温度を $T_G$ 、イオン注入した特定領域の結晶核生成速度が最大となる温度を $T_N'$ とすると、第1図に示すように、まず $T_N$ よりも十分に低い温度で第1加熱処理Aを行ない、しかる後 $T_G$ の温度まで急速昇温し、その $T_G$ の温度で保持し、第2加熱処理Bを施す。ここで、第1加熱処理Aの温度、すなわち $T_N$ よりも十分に低い温度が $T_N'$ であること、および温度差( $T_N - T_N'$ )が $50^\circ\text{C}$ 以上あることが望ましい。第1加熱処理Aの目的は、膜状非晶質全体に結晶核生成を行なわせることなく、結晶核形成物質をイオン注入した特定領域内においてのみ結晶核生成を行なわしめることにある。すなわち、第1加熱処理Aによって、膜状非晶質体中の特定領域内のみ結晶核が形成される。ひきつづき、 $T_N$ よりも十分に低い温度(たとえば $T_N'$ )から $T_G$ まで急速昇温を行なうのであるが、これは特定領域外の膜状非晶質体中に結晶核が発生するのを防止するためである。このために、温度 $T_N$ 近傍を急速に通過させることが必要である。第2加熱処理B

の目的は、第1加熱処理Aで生じた各特定領域の結晶核を中心に均一に結晶成長させることにある。膜全体を完全に多結晶体化させるのに最低限必要な第2加熱処理Bの時間を $t_0$ とすると、この $t_0$ は物質によって定まる結晶成長速度および設計された粒子サイズ(特定領域間の距離)によって決定される。この完全結晶化に必要な時間 $t_0$ よりも短い時間 $t$ で第2加熱処理Bを止めれば、粒子間非晶質相構造を有する多結晶体膜を得ることができる。この連続的な非晶質粒子間層の厚みは時間 $(t_0 - t)$ に実質的に比例する。したがって、あらかじめ時間 $t_0$ を実験的に求めておけば、第2加熱処理時間 $t$ を制御することにより、非晶質粒子間層の厚みを任意に調節することができる。言い換えれば、多結晶体膜の結晶粒子のサイズは第2加熱処理の温度と時間によって決まり、非晶質粒子間層の厚さ(量)はイオン注入の特定領域間の距離によって制御することができる。

以下、本発明の方法の実施例について詳細に説明する。

金属材料の例として磁性体 Co-Zr 合金を、半金属材料(共有結合結晶)の例として半導体 Si を、また酸化物材料(イオン結合性の強い結晶)の例として強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> をそれぞれとりあげて実験を行なった。

#### 実施例 1

Co 90% - Zr 10% 合金を熔融、超急冷して膜厚 12 μm の非晶質膜を作製した。この膜非晶質体の結晶核生成温度( $T_N$ )は 470°C であり、結晶成長温度( $T_C$ )は 650°C である。この非晶質膜を高融点ガラス基板に固定し、1mm×1mm の大きさに切り出し、その膜表面を半導体集積回路の製造で常用されているマスク法でマスクし、電子ビームエッチングにより、第2図に示すように直径 200 Å の穴を 15 μm の等間隔距離をもって幾何学的配置を形成した。しかる後、Cu イオンを高電圧加速し、イオン注入を行なった。イオン注入量は  $1 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup> であった。深さ方向の Cu イオン濃度分布の最大となる深さは膜表面より 2 μm の所であった。また、Cu イオン注

その結晶成長温度( $T_C$ )は約 800°C であった。この膜非晶質体試料に実施例 1 に同様マスクし、電子線レジスト法により直径 200 Å の穴をあけ、イオン注入すべき特定領域とした。なお、特定領域の幾何学的配置は第2図と同様であるが、特定領域(直径 200 Å のエッチ穴)間の間隔距離は 10 μm とした。このようにして得た試料に B イオンを注入した。注入量は  $1 \times 10^{16}$  atom/cm<sup>2</sup> であり、深さ方向の最大濃度を示す位置は表面より 2 μm の所であった。この深さ方向の注入距離は加速電圧で決まるが、将来実験装置の性能向上により、10 μm 以上の深さまでイオンを注入することが可能となるであろう。この B イオンを注入した特定領域のアニールによる結晶核生成温度はきわめて低く、50°C である。なお、B の他に結晶核形成に有効な物質としては P (約 150°C)、As (330°C) などがある。このようにして得られた B 原子注入後の非晶質 Si をまず 50°C で 10 時間加熱処理し、しかる後 800°C まで急速加熱(125°C/秒)し、800°C の温度で 3 1

入した特定領域の結晶核生成温度( $T_N$ )は Co

90% - Zr 10% の非晶質体そのものの結晶核生成温度( $T_N$ )である 470°C に比べて、約 100°C 低い 360°C であった。なお、Co 系金属非晶質体に対する結晶核成物質としては Cu 以外に Au, Ag などが有効であった。このようにして得た Cu 原子注入後の非晶質膜を、まず 360°C の温度で 2 時間加熱処理し、360°C から 650°C まで急速加熱昇温(50°C/秒)して、650°C の温度で 30 分間加熱処理してから、室温まで急冷した。得られた膜表面、および研磨により膜内部を観察した結果、粒径(直径) 13.5 μm ± 0.3 μm の均一粒子と、厚さ 1.5 μm ± 0.3 μm の連続的な非晶質粒子間層からなる 2 次元多結晶膜であった。

#### 実施例 2

市販の非晶質シリコン膜(膜厚 10 μm)より、1mm×1mm の大きさの試料を切り出し、膜非晶質体の試料とした。この Si 非晶質体のアニールによる結晶核生成温度( $T_N$ )は約 600°C であり、

分間加熱保持してから室温まで急冷した。得られた膜試料の表面および内部を電子顕微鏡により観察した結果、粒径が 9 μm ± 0.2 μm の均一粒子と厚さ 1 μm ± 0.2 μm の連続的な非晶質粒子間層とからなる 2 次元多結晶膜であった。

#### 実施例 3

アルミナ基板上に BaTiO<sub>3</sub> を室温でスパッタ蒸着し、膜厚 0.8 μm の BaTiO<sub>3</sub> を非晶質膜を作製した。この非晶質体のアニールによる結晶核生成温度( $T_N$ )は約 550°C であり、その結晶成長温度( $T_C$ )は約 850°C であった。この非晶質膜を 0.5mm×0.5mm に切り出し、その表面を実施例 1 と同様にマスクし、電子線レジスト法により直径 100 Å の穴をあけ、イオン注入すべき特定領域とした。なお、特定領域の幾何学的配置は第2図と同じであるが、特定領域(直径 100 Å のエッチ穴)間の間隔は 1 μm とした。このようにして得られた試料に As イオンを注入した。注入量は  $1 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup> であり、深さ方向の最大濃度を示す位置は表面より 0.35 μm の所であ

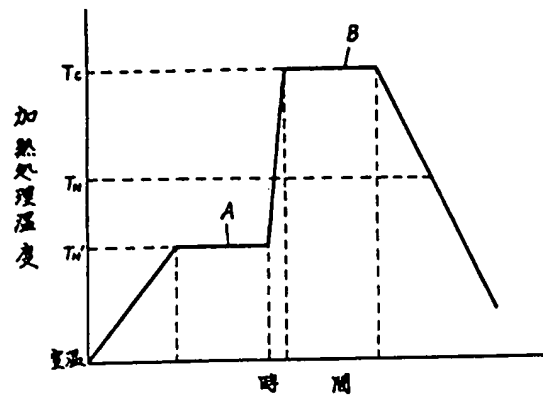
った。As イオンを注入した特定領域のアニールによる結晶核生成温度は $470^{\circ}\text{C}$ であった。As 注入後の非晶質BaTiO<sub>3</sub>をまず $470^{\circ}\text{C}$ で3時間加熱保持し、その温度から $850^{\circ}\text{C}$ まで急速加熱( $65^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ )し、 $850^{\circ}\text{C}$ の温度で4分間加熱保持してから、室温まで急冷した。得られた膜試料の表面および内部を電子顕微鏡で観察した結果、粒径が $1\mu\text{m}\pm 0.05\mu\text{m}$ の均一粒子と厚さ $0.2\mu\text{m}\pm 0.05\mu\text{m}$ の連続的な非晶質粒子間層とからなる2次元多結晶膜であった。

以上のように、本発明の方法によれば、個々の結晶粒子の大きさのそろっていて、これら結晶粒子間に存在する非晶質の層が希望する厚さである粒子間非晶質相構造を有する多結晶膜を再現性よく容易に作製することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる方法を実施するための加熱スケジュールの一例を示す図、第2図は同じく結晶核形成物質をイオン注入すべき領域の配置例を示す図である。

第1図



第2図

